

Research on Tree Barks and Their Hybrid Materials with Hydrophilic Polymers as Adsorbents for Heavy Metal Ions

Weimin Gao^{1,2*}, Hanfei Cheng^{1,2}, Maohua Zhan^{1,2}, Zhigang Chen¹, Ming Li²

¹MCC Nanjing Huatian Engineering & Technology Corporation, Nanjing Jiangsu

²MCC Huatian Engineering & Technology Corporation, Ma'anshan Anhui

Email: *gaowmchem@126.com

Received: Nov. 10th, 2018; accepted: Nov. 26th, 2018; published: Dec. 3rd, 2018

Abstract

Heavy metal pollution is one of the most important environmental problems. In this paper, bark-permeability resin composite materials were prepared. By testing heavy metal variation with time, we have evaluated the adsorption ability of the bark of fir and cypress, and their hybrid materials with hydrophilic polymers, for cesium, strontium, and other heavy metal ions such as cobalt, copper and cadmium. The result shows the bark of fir and cypress having excellent adsorption capacity of heavy metals, and that the removal rates of heavy metal ions are above 85% and 75% respectively for the bark of obtuse after treating 20 h. On the one hand, the bark fiber is fixed, avoiding easy to fly by bark-permeability resin composite materials, on the other hand, Polymer has no effect on the absorption of heavy metals for the bark of trees. These materials can be used as adsorbents for a water and soil purification system.

Keywords

Tree Barks, PVA, Composite Material, Heavy Metal Ions, Adsorption

树皮 - 透水性树脂复合材料重金属离子吸附性研究

高卫民^{1,2*}, 程寒飞^{1,2}, 詹茂华^{1,2}, 陈志刚¹, 李明²

¹中冶华天南京工程技术有限公司, 江苏 南京

²中冶华天工程技术有限公司, 安徽 马鞍山

Email: *gaowmchem@126.com

*第一作者。

文章引用: 高卫民, 程寒飞, 詹茂华, 陈志刚, 李明. 树皮 - 透水性树脂复合材料重金属离子吸附性研究[J]. 环境保护前沿, 2018, 8(6): 508-514. DOI: 10.12677/aep.2018.86063

收稿日期：2018年11月10日；录用日期：2018年11月26日；发布日期：2018年12月3日

摘要

重金属污染是当前最重要的环境问题之一。本文制备树皮-透水性树脂复合材料，通过测试重金属离子随时间的变化，研究树皮及其复合材料对放射性重金属 Cs^+ 和 Sr^{2+} 的吸附去除性能，同时还研究了树皮对 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能。结果表明，杉树皮和丝柏树皮均表现较好的重金属吸附能力，20 h后的杉树皮对重金属的吸附去除率均在85%以上，丝柏树皮对重金属的吸附去除率均在75%以上。树皮-透水性树脂复合材料一方面避免了树皮纤维粉末不固定，容易飞扬的问题，另一方面没有对树皮吸附重金属性能造成影响。

关键词

树皮，PVA，复合材料，重金属，吸附

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

环境是人类生存和发展的必然条件，但是人类在利用这个条件的同时，由于利用不合理，而造成了环境污染和生态破坏[1][2]。重金属污染就是一个严重的环境污染现象。一提到重金属污染，可能首先想到的是采矿冶炼中的重金属污染水体、土壤，或者是重金属随食物链而传递，从而危害人体健康。国际上自上世纪60年代开展重金属污染的研究，而我国对重金属污染的研究始于上世纪80年代。工业废水、生活污水等未经适当处理即向外排放，污染土壤和废弃物堆置场受流水作用，以及富含重金属的大气沉降物输入，都会使水体重金属含量急剧升高，导致水体受到重金属污染，进而严重威胁人类和水生生物的生存[3]。

重金属的主要处理方法有化学法[4][5][6][7] (化学沉淀法、电解法、吸附法、离子还原法、离子交换法、集成技术等)和生物法[8][9] (重金属污染的植物修复是指通过植物系统及其根系移去、挥发或稳定环境中的重金属污染物，或降低污染物中的重金属毒性，以达到清除污染、修复或治理为目的的一种技术)。其中化学法起效快，施工方便，但是成本往往较高，不利于规模化应用，而且对环境会或多或少造成二次污染。生物法虽然对环境不会有二次污染，但是起效慢，甚至要几年才能见效。

在对废水中重金属离子的处理中，活性炭是广泛应用的吸附处理剂。然而，由于活性炭耗量大，以及在处理一些无机离子时，需添加配位剂等因素，使其成本升高。因此，近10多年来需求天然廉价、性能优良的功能吸附材料，已成为世界各国在这一领域应用研究的热点。目前，应用较多的天然吸附材料有：壳聚糖、天然沸石、粘土、低品位的煤，以及一些工业副产物如废纸浆产生的木质素、红泥、飞尘、煤灰、金属氧化物等，农加工副产物如稻壳、椰子壳等。然而这些材料处理效果不够理想，特别是当水中的重金属浓度较低($< 100 \text{ mg/L}$)时，不仅去除率较低，而且运行费用较高，有的还会引起二次污染。

树皮是一种天然材料，其表面带有负电荷基团，可以与溶液中的正电荷重金属离子发生静电吸附作用，由基团表面与离子间的库仑力引起，这种离子交换是可逆或近于可逆的，属于非专性吸附，发生反

应非常快；此外，树皮表面是不同种类和数量含氧官能团，如-OH、-CO-、-O、-COOH等。这些官能团与重金属离子形成稳定性不同的金属-有机配合物。正是由于树皮与重金属之间会发生离子交换和络合作用机理，使得其成为一种潜在的廉价环保的重金属吸附材料。

本文旨在探讨取自自然环境的树皮作为重金属吸附材料的可行性，研究其对放射性重金属 Cs 和 Sr 的吸附去除性能，并通过制备树皮-PVA 复合材料，研究复合材料对重金属的吸附去除效果。树皮和 PVA 来源广泛，可生物降解，且成本低廉，是一种应用前景广阔的重金属处理材料。

2. 试验

2.1. 材料

人造沸石(CP, 粒径 20~40 目, 南试), 聚丙烯酸(PAA, AR, 科试), 聚乙烯醇(PVA, 分子量: 73,900~82,700, 上海金山石化)。杉树, 丝柏树皮的外表皮(用热水除去水溶性成分, 干燥, 粉碎成纤维质粒径为 1~5 mm 的粉末)。

2.2. 树皮-透水性聚合物树脂的制备

2.2.1. 树皮-PVA 复合材料制备

在四口烧瓶中, 加入 PVA 70 g 和 100 ml 去离子水, 再搅拌下加入吸附剂(杉树皮或者沸石) 30 g, 缓慢升温至 80℃, 待溶解后, 延光滑平整的玻璃板上自然流淌, 冷却凝固成膜, 常温、常压下静置 24 h 干燥, 得到薄膜状复合材料(杉树皮-PVA 或者沸石-PVA, 裁剪成面积 1.5 cm², 厚 0.5 mm, 重约 100 mg)。

2.2.2. 树皮-PVA-PA 复合材料制备

在四口烧瓶中, 加入 PVA 60 g、PA 10 g 和 100 ml 去离子水, 再搅拌下加入吸附剂(杉树皮) 30 g, 缓慢升温至 80℃, 待溶解后, 延光滑平整的玻璃板上自然流淌, 冷却凝固成膜, 常温、常压下静置 24 h 干燥, 得到薄膜状复合材料(杉树皮-PVA-PA, 裁剪成面积 1.5 cm², 厚 0.5 mm, 重约 100 mg)。

2.3. 树皮及其复合材料对 Cs⁺和 Sr²⁺的吸附性能研究[10]

2.3.1. 树皮对 Cs⁺和 Sr²⁺的吸附性能研究

在浓度为 0.010 mmol/L 的氯化铯水溶液或氯化锶水溶液 10 mL 中加入树皮 40 mg, 分别在 0 min、10 min、30 min、60 min 和 20 h 取上层清液, 用岛津 AA-6300 原子吸附分光光度计测定溶液中的重金属离子含量, 计算重金属去除率随时间的变化关系, 式 1 是重金属去除率的计算公式。

去除率计算公式为:

$$Y = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Y——去除率;

C₀——重金属离子的初始浓度(mg/L);

C_i——吸附 i 时间后, 溶液中重金属离子的残余浓度(mg/L)。

2.3.2. 树皮-PVA 复合材料对 Cs⁺和 Sr²⁺的吸附性能研究

2.3.1 同样的方法, 用树皮-PVA 复合材料或树皮-PVA-PA 复合材料吸附处理 10 ml, 浓度分别为 0.010 mmol/L 的氯化铯水溶液或氯化锶水溶液, 复合材料用量为 100 mg (面积 1.5 cm², 厚 0.5 mm), 与人造沸石-PVA 复合材料以及纯 PVA 的吸附性能作比较, 分别在 0 min、10 min、30 min、60 min 和 20 h 取上层清液, 用岛津 AA-6300 原子吸附分光光度计测定溶液中的重金属离子含量, 计算去除率。

2.4. 树皮对 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能研究

配制浓度分别为 1.0 mmol/L 的硫酸铜、氯化钴、氯化镉水溶液作为模拟污染物，在 2 ml 中加入树皮 100 mg，20 h 后取上层清液，用岛津 AA-6300 原子吸附分光光度计测定溶液中的重金属离子含量，计算去除率。

3. 结果与讨论

3.1. 树皮吸附金属离子

图 1 是杉树皮、丝柏树皮和沸石对 Cs^+ 吸附性随时间的变化关系。由图可以看出，三种材料对 Cs^+ 总体吸附性能是沸石 > 杉树皮 > 丝柏树皮，且三种材料对金属离子的吸附，均是实验开始的吸附初期，吸附速度最快，前 10 min，沸石、杉树皮、丝柏树皮对 Cs^+ 的去除率分别为 78%、62%和 58%，随着静置时间的延长，吸附速率放缓，60 min 以后区域平缓，沸石、杉树皮、丝柏树皮对 Cs^+ 的去除率分别为 95%、88%和 86%。表 1 是放置 20 h 后沸石、杉树皮、丝柏树皮对 Cs^+ 的去除效果。

图 2 是杉树皮、丝柏树皮和沸石对 Sr^{2+} 吸附性随时间的变化关系。由图可以看出，三种材料对 Sr^{2+} 总体吸附性能是杉树皮 > 丝柏树皮 > 沸石，且三种材料对金属离子的吸附，均是实验开始的吸附初期，吸附速度最快，且三者相差较大，尤其是沸石的去除率明显低于杉树皮和丝柏树皮，结果显示，前 10 min，杉树皮、丝柏树皮、沸石对 Sr^{2+} 的去除率分别为 82%、75%和 60%，随着静置时间的延长，三者吸附速率放缓，但是沸石的吸附速率较杉树皮和丝柏树皮快，三者对金属离子去除率差距缩小，60 min 以后杉树皮、丝柏树皮、沸石对 Sr^{2+} 的去除率分别为 96%、93%和 91%。表 2 是放置 20 h 后沸石、杉树皮、丝柏树皮对 Sr^{2+} 的去除效果，三者吸附性能相似，达到 97%和 98%。

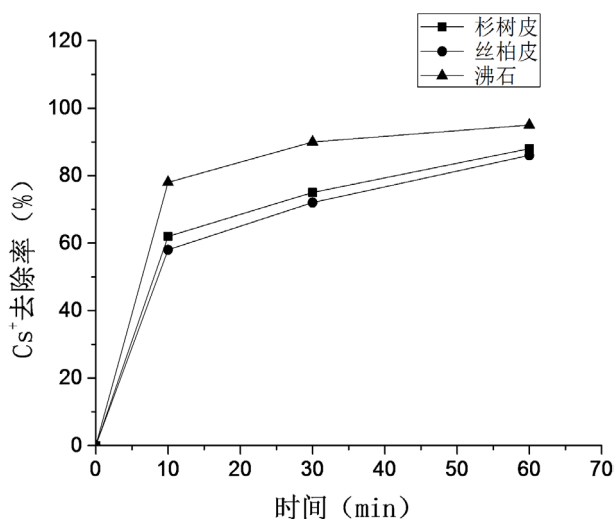


Figure 1. Relationship between variation of absorption capacity of barks for cesium and time

图 1. 树皮对 Cs^+ 吸附随时间变化关系

Table 1. Absorption capacity of fir and cypress for cesium after treating 20 h

表 1. 20 h 后杉树皮、丝柏树皮和沸石对 Cs^+ 吸附性能

	杉树皮	丝柏树皮	沸石
去除率(%)	90	87	97

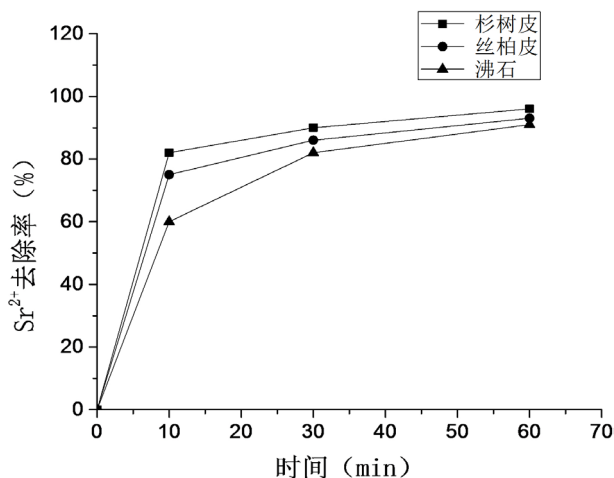


Figure 2. Relationship between variation of absorption capacity of barks for strontium and time

图 2. 树皮对 Sr²⁺ 吸附随时间变化关系

Table 2. Absorption capacity of fir and cypress for strontium after treating 20 h

表 2. 20 h 后杉树皮、丝柏树皮和沸石对 Sr²⁺ 吸附性能

	杉树皮	丝柏树皮	沸石
去除率(%)	98	97	97

3.2. 树皮对 Co²⁺、Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附

研究发现杉树皮和丝柏树皮除了对放射性金属元素 Cs⁺ 和 Sr²⁺ 有较好的吸附去除效果外, 对其他重金属同样具有很好的吸附去除效果。表 3 是杉树皮对 Co²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺ 的吸附去除结果。处理 20 h 后, 杉树皮对 Cu²⁺、Cd²⁺ 的吸附去除率达到 90%, 而对 Co²⁺ 吸附去除率稍差一些, 达到 85%。丝柏树皮在处理 20 h 后对 Co²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺ 的吸附去除率分别为 75%、90% 和 80%。均表现出较好的处理效果, 可以作为此类重金属吸附处理材料使用。

Table 3. Absorption capacity of fir and cypress for cobalt, copper and cadmium after treating 20 h

表 3. 20 h 后树皮对 Co²⁺、Cu²⁺ 和 Cd²⁺ 的吸附性能

金属离子	Co ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
杉树皮去除率(%)	85	90	90
丝柏树皮去除率(%)	75	90	80

3.3. 树皮-PVA 复合材料对 Cs⁺ 和 Sr⁺ 的吸附

将树皮与 PVA 复合形成透水性膜, 一方面可以保留树皮本身的特点和吸附性能, 同时形成的多孔膜结构, 大大提高与重金属的接触面积, 从而提高吸附性能, 而且 PVA 含有大量的 -OH 等亲水基团, 对重金属亦有较好的吸附和络合作用, 两者协同, 大大提高了对重金属的处理效果, 尤其是在低浓度下, 从而实现了含重金属废水在透过复合材料的膜结构时, 重金属被去除。

图 3 和图 4 树皮-PVA 复合材料是对 Cs⁺ 和 Sr⁺ 的吸附性能随时间的变化关系。PVC 膜作为对照试验, 虽然 PVC 对 Sr²⁺ 的吸附性能稍强于对 Cs⁺, 的吸附性能, 但总体吸附能力都非常低。图 1 的结果显示沸石对 Cs⁺ 的吸附能力最强, 沸石-PVC 复合材料吸附能力同样最强, 几乎没有影响, 60in 吸附去除率达到 96%。相比杉树皮-PVA 最低, 但 60in 吸附去除率也达到 84%, PA 的加入有助于提高吸附性能, 结果显示, 杉树皮

-PVA-PAA 的 60min 吸附去除率达到 90%，详见图 3，复合材料对 Cs⁺的吸附性能随时间关系均是吸附初期吸附速率快，尤其是前 10 min，随后吸附速率放缓。表 4 是树皮 - 透水聚合物对 Cs⁺吸附处理 20 h 的去除率，杉树皮-PVA 的去除效果达到 90%，其次是杉树皮-PVA-PAA，达到 93%，最好的是沸石-PVA，达到 98%。

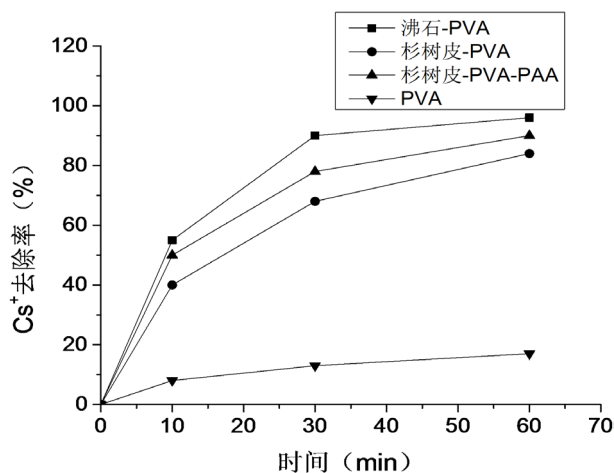


Figure 3. Relationship between variation of absorption capacity of fir-PVA composition materials for cesium and time

图 3. 杉树皮-PVA 复合材料对 Cs⁺去除率随时间变化关系

Table 4. Absorption capacity of fir-PVA composition materials for cesium after treating 20 h
表 4. 20 h 后杉树皮 - 透水聚合物对 Cs⁺吸附性能

	杉树皮-PVA	杉树皮-PVA-PAA	沸石-PVA	PVA
去除率(%)	90	93	98	18

由图 4 可以看出，前 60 min，杉树-PVA 对 Sr²⁺有优异的吸附去除效果，而加入 PA 则可以提升复合材料对 Sr²⁺的吸附能力，主要是因为 PAA 的加入，有吸附架桥作用，形成三维网状结构，大大提高复合材料对 Sr²⁺的吸附捕捉性能，相比之下，沸石-PVA 对 Sr²⁺的吸附能力最差。表 5 是树皮 - 透水聚合物对 Sr²⁺吸附处理 20 h 的去除率，沸石-PVA 的吸附容量最大，所以 20 h 后，对 Sr²⁺吸附去除率最高，达到 97%；其次是杉树皮-PVA-PAA，达到 95%；而杉树皮-PVA 的去除效果达到 90%。

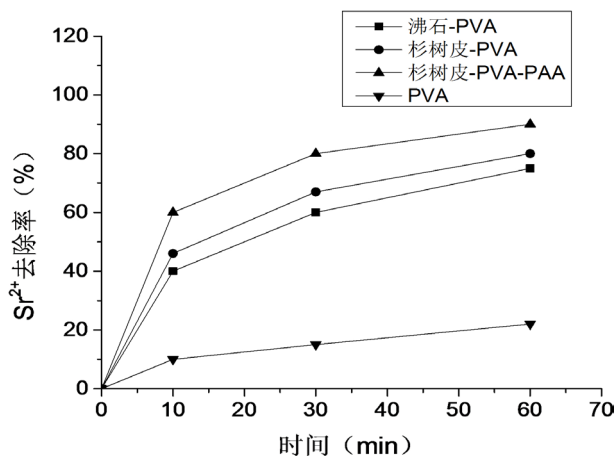


Figure 4. Relationship between variation of absorption capacity of fir-PVA composition materials for strontium and time

图 4. 杉树皮-PVA 复合材料对 Sr²⁺去除率随时间变化关系

Table 5. Absorption capacity of fir-PVA composition materials for strontium after treating 20 h
表 5. 20 h 后杉树皮 - 透水聚合物对 Sr^{2+} 吸附性能

	杉树皮-PVA	杉树皮-PVA-PAA	沸石-PVA	PVA
去除率(%)	90	95	97	33

4. 结论

通过本文的研究:

①证明杉树及丝柏树皮可以用于重金属离子处理剂,对多种重金属离子均有很好的吸附去除性能,尤其是处理初期,吸附速率大。并且原材料来源丰富,成本低廉,适合规模化应用。

②树皮 - 透水性树脂复合材料对重金属离子的吸附性能均较好,不影响树皮的吸附性能,而且固定住树皮纤维,可以应用于水质重金属净化材和土壤放射性污染处理材,且树皮和 PVA 均可生物分解,有保湿性,不会对环境造成二次污染。

基金项目

南京市科技计划(基于活性氧化镁的重金属污染农田固/稳定化关键材料和集成技术研发与应用,项目编号 201805015)、中华全国总工会职工创新补助资金(基于活性氧化镁的重金属污染土壤及河道底泥固化/稳定化关键材料和集成技术研发与应用,项目编号 2017-1203)。

参考文献

- [1] 安树伟. 近年来我国城市环境污染的趋势、危害与治理[J]. 城市与环境, 2013, 20(5): 134-139.
- [2] 刘燕, 郭良. 继续探讨解除中国人口、资源、环境压力的措施[J]. 中国人口·资源与环境, 2001, 52(11): 38-39.
- [3] 贾广宁. 重金属污染的危害与防治[J]. 有色矿冶, 2004, 20(1): 39-42.
- [4] 徐颖, 张方. 重金属捕集剂处理废水的试验研究[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2005, 33(2): 153-156.
- [5] 张子间. 微电解法在废水处理中的研究及应用[J]. 工业安全与环保, 2004, 30(4): 8-10.
- [6] 利民, 刘峙嵘, 许文苑. 麦麸对重金属离子的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2005, 21(4): 370-375.
- [7] 于明泉, 常青. 高分子重金属絮凝剂的性能及作用机理研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(2): 180-185.
- [8] 韦朝阳, 陈同斌. 重金属污染植物修复技术的研究与应用现状[J]. 地球科学进展, 2002, 17(6): 833-839.
- [9] 渠荣遴, 李德森, 杜荣骞, 等. 低浓度含重金属废水的植物修复作用研究[J]. 现代仪器, 2003(3): 32-34.
- [10] 苏文鹏, 杨益琴, 蒋玲玉, 等. 杉木树皮吸附重金属离子性能和动力学研究[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(4): 10-15.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org